



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PASANTIAS



**Actividad Superficial de Mezclas de Soluciones de
Surfactantes No- Iónicos Tween 20[®] y Tween 80[®] en Interfaz
Líquido-Aire**

Tutor Académico:

Prof. José Guaregua.

Tutor Industrial:

Dr. Aly Castellanos.

Estudiante:

Br. Luís F. Ruiz

C.I v-18519028

Valencia, Enero del 2009.

Actividad Superficial de Mezclas de Soluciones de Surfactantes No- Iónicos Tween 20[®] y Tween 80[®] en Interfaz Líquido-Aire

Ruiz Ch. Luís F.

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Física. Laboratorio de Fisicoquímica de Coloides. Altos de Pipe Km 11 Carretera Panamericana. Edo Miranda.
Enero 2009.

RESUMEN

Los surfactantes no iónicos conocidos como Tween 20[®] y Tween 80[®] se utilizan en la formulación de productos bioterapéuticos por sus excelentes propiedades superficiales y como estabilizadores contra la agregación de proteínas ⁽¹⁾. El estudio del comportamiento superficial de las mezclas de tales surfactantes busca comprobar si existe o no un sinergismo y las razones, en función de sus estructuras, de posibles interacciones entre moléculas de surfactante distintos en la interfaz líquido- aire. Para estos fines se aplica un modelo termodinámico el cual deriva de la descripción del comportamiento de la adsorción de los sistemas mixtos de surfactante, y el cual no asume parámetros extras de interacción entre los diferentes compuestos. El modelo requiere de las tensiones superficiales de los sistemas de cada surfactante por separado.

Palabras Claves: Surfactante, Interfaz, Tensión Superficial, Adsorción.

INTRODUCCION

El termino “surfactante” normalmente se utiliza para designar en forma simple los compuestos con cierta propiedad o actividad superficial. Los surfactantes se caracterizan por tener una estructura química que contiene un grupo que posee afinidad con el solvente, conocido como grupo liofilico, y otro que posee poca afinidad o antipatía por el solvente conocido como grupo liofóbico. Si el

solvente es el agua, estos grupos se conocen como las porciones hidrofílica e hidrofóbica del surfactante respectivamente. Normalmente, el grupo hidrofóbico es una cadena de carbonos lineal o ramificada, mientras que la porción hidrofílica es un grupo con cierto carácter polar.

Cuando los surfactantes están presentes a bajas concentraciones en un sistema, se adsorben en las superficies o

interfases, modificando la energía superficial o interfacial de tales sistemas. Así pues, cuando un surfactante se disuelve en agua, se produce una adsorción de las moléculas de dicho surfactante en la superficie del agua, disminuyendo la tensión superficial de esta, lo cual es una medida de la disminución de la energía libre superficial del sistema:

$$W = \gamma \Delta A \quad (\text{Ec 1})$$

donde **W** es el trabajo realizado, o sea, el incremento de la energía libre superficial expresada en ergios, γ la tensión superficial en dinas/cm y ΔA es el incremento del área en cm^2 .

Eventualmente, se alcanza una concentración de surfactante, a la cual existen suficientes moléculas para saturar la interfase. Si la interfase se satura a una dada concentración de surfactante, la tensión superficial permanece constante, a pesar de que se produzcan aumentos posteriores en dicha concentración.

A partir de esta concentración, las moléculas que no tienen cabida en la interfase, comienzan a formar en el seno de la solución estructuras en forma de agregados.

Estos agregados están formados por un número determinado de moléculas de surfactante y se conocen como micelas y la concentración a la cual comienzan a formarse, se conoce como concentración micelar crítica (CMC).

El comportamiento de adsorción de mezclas de surfactantes en interfaces líquido-líquido y líquido-aire ha sido ampliamente estudiado. En la mayoría de los casos se proponen procedimientos o modelos que buscan predecir el comportamiento de adsorción (en particular la tensión superficial e interfacial) de una mezcla de surfactante a partir de las características de superficie conocidas para cada compuesto por separado. La finalidad de aplicar el modelo propuesto es poder evaluar la idealidad en el comportamiento de las mezclas de surfactantes no-iónicos y correlacionar los resultados aquí presentados con un efecto de sinergismo y/o con la posible interacción de los compuestos en el sistema de la interfaz líquido-aire.

Los datos de los estudios realizados a mezclas conteniendo dos surfactantes distintos, indican que en general, las interacciones atractivas entre los dos surfactantes se deben principalmente a fuerzas del tipo electrostáticas.

La fuerza de interacción electrostática decrece en el siguiente orden: aniónico-catiónico > aniónico-anfotérico > iónico (aniónico, catiónico)-no iónico > no iónico-o iónico.⁽⁵⁾

Debido a que la probabilidad de sinergismo se incrementa con la fuerza de la interacción, es de esperar, que la mayor probabilidad de sinergismo exista entre una mezcla de un aniónico-catiónico o un aniónico-anfotérico.

METODO EXPERIMENTAL

Las soluciones de Tween 20[®] y Tween 80[®] se prepararon por separado mediante diluciones sucesivas en un rango de concentración que permitiera evaluar la concentración micelar crítica (CMC) experimental de cada surfactante. La concentración micelar crítica para el Tween 20[®] reportada es de **60 mg/L** ($4,885 \times 10^{-5}$ mol/L), y para el Tween 80[®] esta entre **13 -15 mg/L** ($9,923 \times 10^{-6}$ - $1,145 \times 10^{-5}$ mol/L).

A si mismo se prepararon mezclas de las soluciones anteriores a una determinada fracción molar de cada uno de los surfactante en la mezcla ($x_1=0,25$; $x_1=0,5$; y $x_1=0,75$) donde x_1

es la fracción molar del Tween 20[®] y $(1-x_1)$ la fracción molar del Tween 80[®].

Para la medida de las tensiones superficiales para cada solución de surfactante individual y para las mezclas, se empleo un tensiómetro digital modelo K10ST, utilizando el método estático de la placa de Wilhelmy, con una incertidumbre en la medición de ($\pm 0,01$ mN/m). Todas las mediciones de la tensión superficial se realizaron a una temperatura de 25,0 ($\pm 0,1$) °C.

TEORIA⁽²⁾

Las ecuaciones de estado y las isothermas de adsorción para una mezcla ideal de dos surfactantes, parecidos entre si, se puede presentar de la forma:

$$\Pi = -\frac{RT}{\omega} \ln(1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (\text{Ec } 2)$$

$$b_i c_i = \frac{\theta_i}{(1 - \theta_1 - \theta_2)} \quad (\text{Ec } 3)$$

donde **b** es una constante, **c** es la concentración del surfactante en la solución, **R** es la constante de la ley de

gases, T es la temperatura, $\theta = \Gamma\omega$ es el grado de recubrimiento de la monocapa, Γ es la adsorción, $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ es la presión superficial, γ_0 y γ son las tensiones superficiales del solvente y de la solución, respectivamente.

La ecuación 2 combinada con la ecuación 3 puede ser re-escrita en forma de la ecuación generalizada de Szyszkowski:

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{RT}{\omega} \ln \left(1 + \frac{\theta_1 + \theta_2}{1 - \theta_1 - \theta_2} \right) \\ &= \frac{RT}{\omega} \ln(b_1 c_1 + b_2 c_2 + 1) \end{aligned} \quad (\text{Ec 4})$$

De esta manera usando las correspondientes ecuaciones para las soluciones individuales de los surfactantes 1 y 2 (el subíndice 0 hace referencia al valor de la solución individual), nos queda que:

$$\begin{aligned} \Pi_i &= -\frac{RT}{\omega} \ln(1 - \theta_{0i}) \\ &= \frac{RT}{\omega} \ln(1 + b_i c_i) \end{aligned} \quad (\text{Ec 5})$$

$$b_i c_i = \frac{\theta_{0i}}{(1 - \theta_{0i})} \quad (\text{Ec 6})$$

La ecuación 5 es esencial ya que permite calcular la presión superficial de cada uno de los surfactantes por separado. El único parámetro de la isoterma por determinar y sustituir en la ecuación 5, es el área molar, ω , la cual puede determinarse experimentalmente a partir del límite de la pendiente (cerca de la CMC) de la curva γ vs $\ln c$ para los surfactantes por separado utilizando la ecuación de Gibbs:

$$\omega = - \frac{RT}{\left(\frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_{c \rightarrow CMC}} \quad (\text{Ec 7})$$

De esta manera, una vez conocidos todos los parámetros de la isoterma de adsorción, se puede determinar mediante la ecuación 5, el valor teórico para la presión superficial de cada surfactante y correlacionarlo con el valor experimental y determinar mediante este modelo si la mezcla sigue la idealidad o es posible una interacción entre las moléculas de los diferentes compuestos en la interfase.

ESTRUCTURA DEL TWEEN 20[®] Y TWEEN 80[®] (1)

Los surfactantes no-iónicos Tween 20[®] y Tween 80[®] son moléculas anfipáticas compuestas por ésteres de ácidos grasos de sorbitan polioxietileno. El Tween 20[®] es químicamente conocido como monolaurato de sorbitán polioxietileno y el Tween 80[®] como monooleato de sorbitán polioxietileno.

Ambos tipos de surfactantes tienen el mismo grupo polar y sólo difieren en las estructuras de los ácidos grasos de cadenas laterales. Los hidrocarburos proporcionan las cadenas de naturaleza hidrofóbica, mientras que el carácter hidrofílico lo proporcionan las subunidades de óxido de etileno.

La columna vertebral es una estructura de anillo sorbitán con polímeros de óxido de etileno en tres diferentes posiciones en las que se ubican los grupos hidroxilo. Mientras que, el número de repetición de las subunidades de óxido de etileno varía en cada posición siendo su número total $(w+x+y+z)$ igual a 20 y es

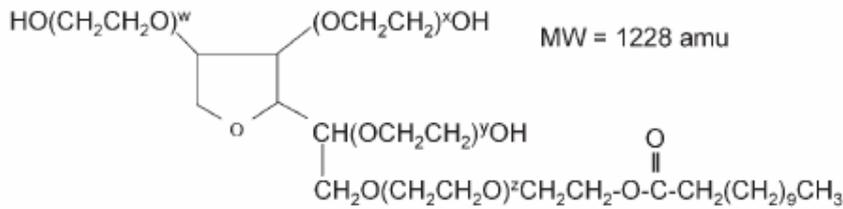
constante para cada uno de estos surfactantes.

Las fracciones de los ácidos grasos se adjuntan a la molécula del surfactante a través de un enlace éster con el oxígeno del óxido de etileno en posición z.

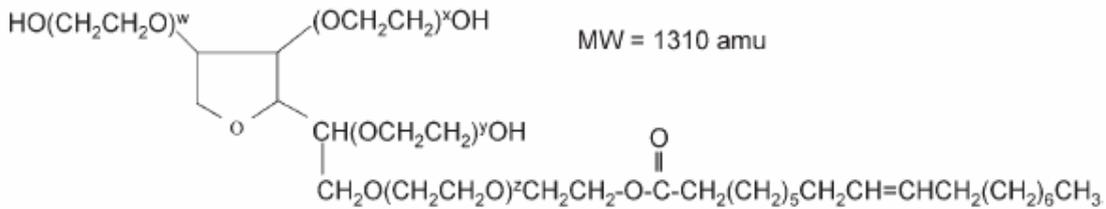
La fracción laurato del Tween 20[®] es una cadena de hidrocarburos y la fracción oleato en la estructura del Tween 80[®], contiene un doble enlace formando un pliegue en la cadena del hidrocarburo.

Los Tween 20[®] y Tween 80[®] generalmente se venden como mezclas de ésteres de ácidos grasos.

La composición del ácido láurico en el Tween 20[®] es de 40-60% de la composición total de las especies de ácidos grasos presentes. Mientras que el ácido oleico que contiene el Tween 80[®] es $\geq 58\%$ de su total. El resto de los ácidos grasos es una mezcla tanto de ácidos grasos saturados como insaturados.



Polysorbate 20 (Tween 20): polyoxyethylene sorbitan monolaurate



Polysorbate 80 (Tween 80): polyoxyethylene sorbitan monooleate

$$(w + x + y + z) = 20$$

Fig. 1 Estructura química del Tween 20[®] y Tween 80[®]. $w+x+y+z$ refiere el numero total de subunidades de oxietileno en cada molécula de surfactante y el cual no excede de 20.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las Fig. 2 y 3 indican la variación característica de la tensión superficial en función del logaritmo de la concentración para cada surfactante, usando los datos experimentales obtenidos. A partir del valor que corresponde al agua pura (72,2 mN/m), se puede observar una disminución de la tensión superficial con el aumento de la concentración del surfactante⁽⁴⁾.

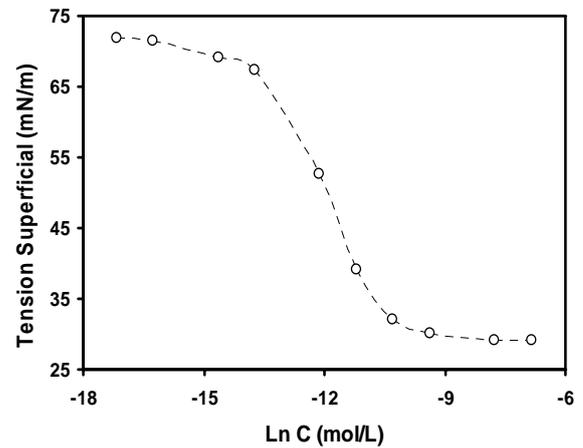


Fig. 2 Isotherma de Gibbs para el surfactante Tween 20[®] para la interfaz líquido-aire a 25° C

Al principio la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie líquido-aire y la concentración superficial crece de manera progresiva a medida que se aumenta la concentración de surfactante en el sistema. De esta manera se llega a un punto en que la tensión superficial sufre un cambio brusco con el aumento de concentración debido a que más moléculas son adsorbidas y la superficie se encuentra ocupada por una capa monomolecular de surfactante.

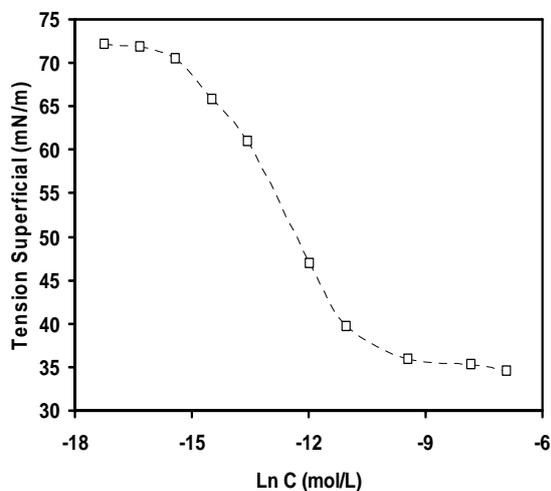


Fig.3 Isoterma de Gibbs para el surfactante Tween 80® para la interfaz líquido-aire a 25° C

A partir de cierta concentración, conocida como concentración micelar crítica (CMC) se observa un cambio (extremo inferior de la curva) en la isoterma donde la tensión superficial se va haciendo constante. En este punto cualquier molécula adicional se encuentra por encima de su límite de saturación en fase acuosa, y su solubilización es poco favorable desde el punto de vista energético por la presencia del grupo no polar, por lo que las moléculas adicionales forman micelas. Esto ocurre porque a partir de la CMC las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes en comparación con las interacciones hidrofílicas surfactante-agua para que se forme de manera espontánea una asociación.

La concentración micelar crítica experimental para los surfactantes se determino por el intercepto de las dos semirrectas formadas muy cerca de la CMC como se muestra en las Fig. 4 y 5:

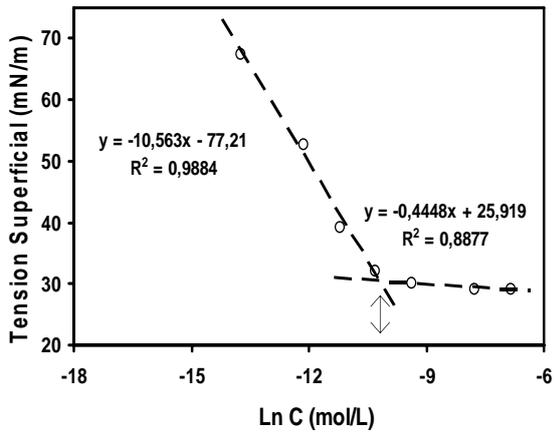


Fig. 4 Determinación de la concentración micelar crítica para el surfactante Tween 20[®] a 25° C. La flecha indica el valor aproximado de la CMC.

El intercepto de las dos semirrectas formadas, da un valor aproximado de la concentración micelar crítica para cada surfactante.

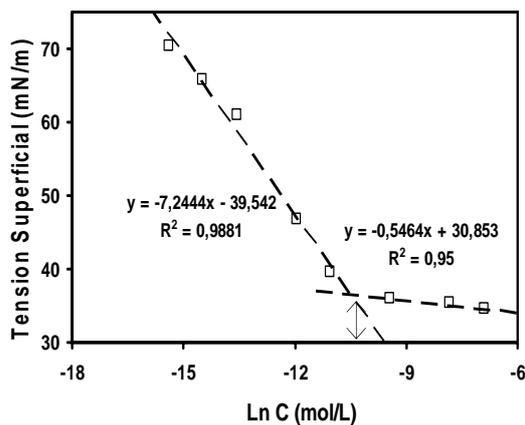


Fig. 5 Determinación de la concentración micelar crítica para el surfactante Tween 80[®] a 25° C. La flecha indica el valor aproximado de la CMC.

Los valores obtenidos para la CMC experimental del Tween 20[®] y Tween 80[®] corresponden a $3,745 \times 10^{-5}$ mol/L y $2,727 \times 10^{-5}$ mol/L respectivamente.

Hay que recordar que la concentración micelar crítica no es un valor exacto sino un cierto rango de concentración, el cual puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas, lo que sucede en este caso, como se menciono anteriormente, con los ésteres de los ácidos grasos que conforman la parte hidrofóbica de los surfactantes.

Así mismo se determino el área molar ω de cada uno de los surfactantes empleando la ecuación 7 con los valores mas cercanos a la CMC de las correspondientes curvas de las isotermas de adsorción para cada surfactante.

Mediante la ecuación 7 se encontró que el área molar del Tween 20[®] fue de $234551,92 \text{ m}^2/\text{mol}$ y el área molar del Tween 80[®] de $360363,62 \text{ m}^2/\text{mol}$.

Tomando en cuenta que por la ecuación de la isoterma de Gibbs:

$$d\gamma = -RT \Gamma d \ln C \quad (\text{Ec } 8)$$

y como $\theta = \Gamma \omega$, de esto se deduce que muy cerca y/o por encima del valor de la CMC, para una capa monomolecular compacta, donde la superficie esta completamente saturada por moléculas de surfactante, el grado de recubrimiento es $\theta = 1$, por lo que la adsorción es inversamente proporcional al área molar del surfactante $\Gamma = 1/\omega$.

Para el surfactante Tween 80[®], es posible que la adsorción Γ se de con mayor rapidez que para el Tween 20[®], por la longitud de la cadena hidrocarbonada del grupo hidrofóbico de los dos surfactantes. Mientras que en el Tween 20[®] la cadena hidrocarbonada es mas corta y pequeña, esta tendrá menor aporte hidrófobo que el Tween 80[®] el cual posee una cadena mas larga y mayor efecto hidrófobo por lo que le será mas fácil irse a la interfaz liquido/aire.

Como se esperaba, los valores experimentales y teóricos de la CMC para el Tween 80[®] son mas pequeños que para el Tween 20[®], en vista de que, como ya se menciona, el aporte hidrofóbico de la cadena para el Tween

80[®] es mayor que para el otro surfactante, lo que permite que la formación de las micelas se vea mas favorecido para el surfactante que posee la cadena mas grande, y por ende su CMC será mas pequeña. Ahora bien, es de esperar que el area molar del Tween 80[®] sea mayor que el area molar correspondiente al Tween 20[®] de acuerdo a los valores de las áreas molares determinadas por la ecuación 7. En la Fig. 1 se puede comparar el tamaño entre una molécula de surfactante y otra, por lo que es de esperar que mientras más grande sea una molécula, mayor será el area molar de la misma.

En la bibliografía se ha encontrado que el acido oleico (principal componente del éster del acido graso del Tween 80[®]) da una monocapa mucho mas extendida que el acido correspondiente saturado, que es el esteárico⁽³⁾.

Debido al doble enlace es posible que la cohesión entre las cadenas hidrocarbonadas sea menor que en el acido esteárico y, además por otra parte, para áreas grandes, las cadenas de acido oleico se separan entre si, ya que las cadenas hidrocarbonadas tienden a permanecer independientes

una de la otra y sobre la superficie con los dobles enlaces hidrofílicos en contacto con la superficie de la solución. A medida que la capa comienza a comprimirse se fuerzan a los dobles enlaces a abandonar la superficie de la solución y finalmente las cadenas hidrocarbonadas se orientan verticalmente.

Para comprobar el modelo teórico (Ec 5) con los resultados para las isotermas de los surfactantes individuales se graficaron las presiones superficiales experimentales para cada surfactante en función del logaritmo de la concentración de surfactante (Fig. 6 y 7).

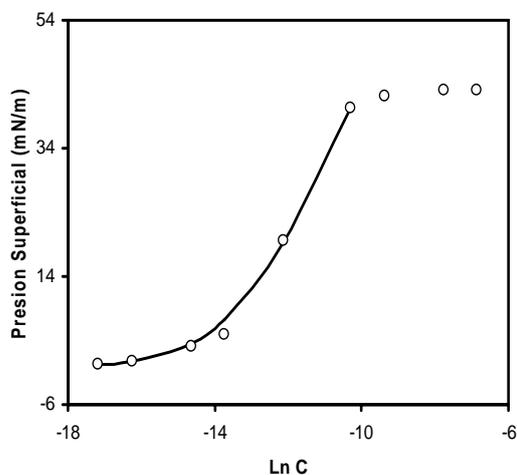


Fig. 6 Representación grafica de la presión superficial experimental (○) y presión superficial teórica (—) en función del logaritmo de la concentración de surfactante Tween 20[®] a 25 °C.

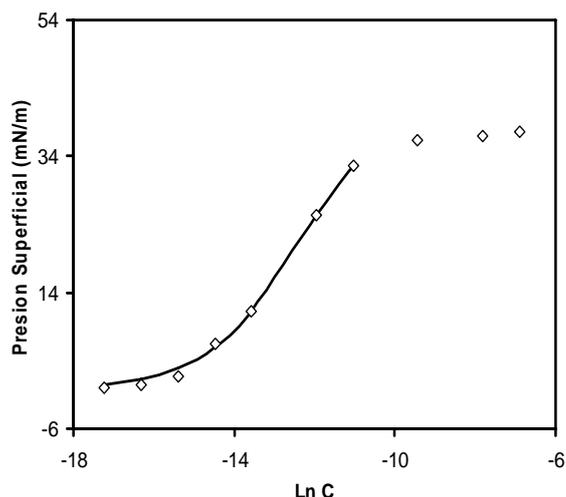


Fig. 7 Representación grafica de la presión superficial experimental (◇) y presión superficial teórica (—) en función del logaritmo de la concentración de surfactante Tween 80[®] a 25°C.

Según las Fig. 6 y 7, las presiones superficiales experimentales y teóricas para las soluciones de los surfactantes puros, coinciden muy bien, por lo que el modelo propuesto (Ec. 5) para determinar la presión superficial teórica para una solución de surfactante individual es bueno. Sin embargo no hay modelo matemático que describa y cuantifique la formación de micelas a partir de la CMC, por lo que es una limitación tanto para este, como para otros modelos que permiten predecir el comportamiento de adsorción de un surfactante en una interfaz por debajo de la CMC.

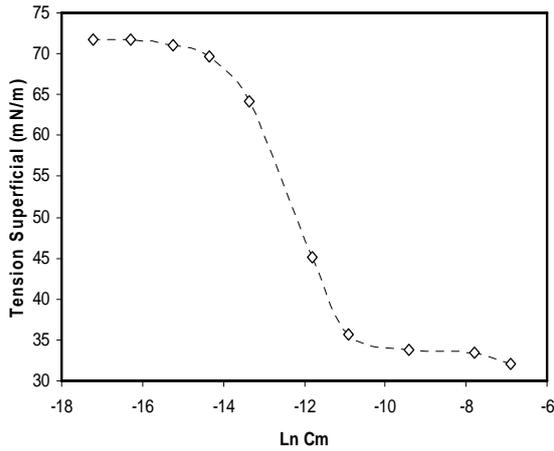


Fig. 8 Isoterma de Gibbs para la mezcla de surfactantes Tween 20[®] y Tween 80[®] con $x_1=0,25$ y $x_2= 0,75$ a 25 °C

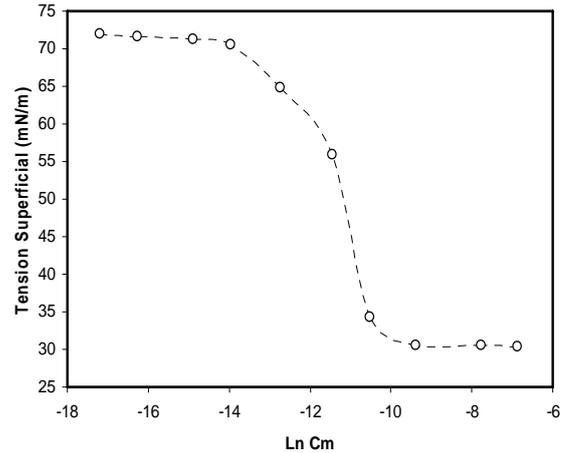


Fig. 10 Isoterma de Gibbs para la mezcla de surfactantes Tween 20[®] y Tween 80[®] con $x_1=0,75$ y $x_2=0,25$ a 25 °C.

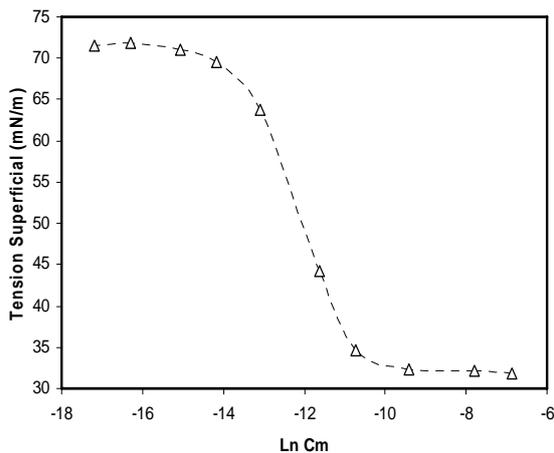


Fig. 9 Isoterma de Gibbs para la mezcla de surfactantes Tween 20[®] y Tween 80[®] con $x_1=0,50$ y $x_2= 0,50$ a 25 °C.

Las Fig. 8, 9 y 10 muestran las isotermas de adsorción de las tres mezclas de surfactantes a diferentes fracciones molares, donde se puede apreciar la tendencia característica de la isoterma de Gibbs.

Las isotermas de las mezclas muestran la tendencia característica de la isoterma de Gibbs, donde una vez más la tensión superficial decrece con el aumento de la concentración de surfactante, solo que el sistema ahora es mixto, formado con dos surfactantes no-iónicos de estructura química muy parecida, donde es posible encontrar un sinergismo que permita un efecto más notable en la variación de la tensión que el que se pudiera tener con los surfactantes por separado.

A simple vista no es posible notar un efecto de sinergismo o algún cambio en el comportamiento de la mezcla.

En la mayoría de las mezclas analizadas se ha encontrado que existe una posible interacción entre moléculas de surfactante

diferentes, y que esta es de naturaleza atractiva ⁽⁶⁾. Esto se infiere porque al graficar las presiones superficiales experimentales y las presiones superficiales de la solución ideal (Ec 9), es posible notar una desviación negativa en el comportamiento de la mezcla.

La presión superficial para una mezcla de surfactante ideal puede expresarse como:

$$\Pi_{m id} = x_1 \Pi_1 + (1 - x_1) \Pi_2 \quad (\text{Ec } 9)$$

donde $\Pi_{m id}$ es el valor de la presión superficial para una mezcla ideal, x_1 y $(1 - x_1)$ son las fracciones molares del Tween 20[®] y Tween 80[®] respectivamente, Π_1 y Π_2 son las presiones superficiales teóricas para los surfactantes a la concentración de la mezcla. El procedimiento es el mismo que el empleado para las soluciones individuales por separado.

Las Fig 11,12 y 13 indican que existe una desviación negativa con respecto al valor de la presión superficial que tendría la mezcla si el comportamiento fuera el de una mezcla ideal:

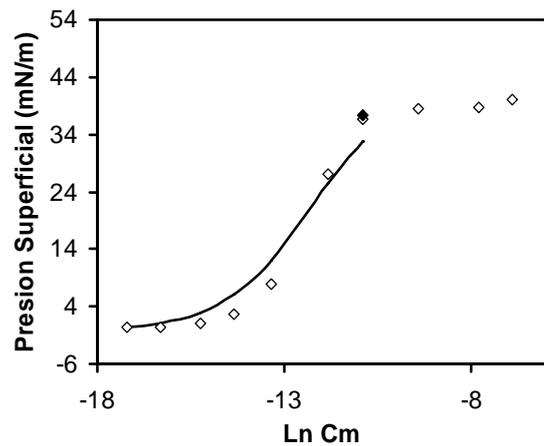


Fig. 11 Representación gráfica de la presión superficial experimental (\diamond) y presión superficial teórica (—) en función del logaritmo de la concentración, y CMC (\blacklozenge) para la mezcla A ($x_1=0,25$ y $x_2= 0,75$) a 25°C.

De la misma manera se determinaron las concentraciones micelares críticas correspondientes para cada mezcla por el mismo procedimiento usado para las soluciones de los surfactantes individuales y se graficaron en función de las CMC ideales que tendría cada mezcla de no existir una posible interacción entre las moléculas de surfactante. El resultado se muestra en la Fig. 14:

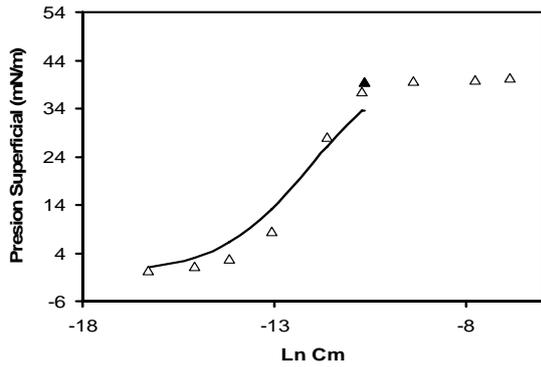


Fig. 12 Representación grafica de la presión superficial experimental (Δ) y presión superficial teórica (—) en función del logaritmo de la concentración, y CMC (\blacktriangle) para la mezcla B ($x_1=0,50$ y $x_2=0,50$) a 25°C .

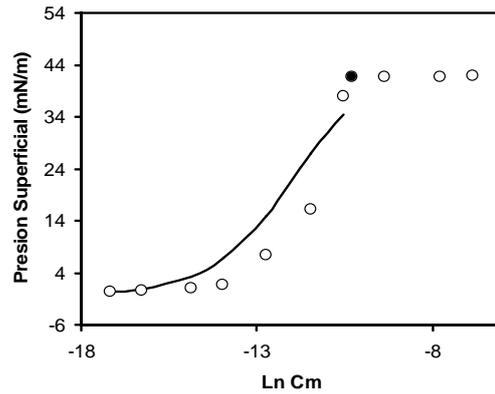


Fig. 13 Representación grafica de la presión superficial experimental (\circ) y presión superficial teórica (—) en función del logaritmo de la concentración, y CMC (\bullet) para la mezcla C ($x_1=0,75$ y $x_2=0,25$) a 25°C .

De la Fig. 14 se puede interpretar que la causa de la desviación negativa de la idealidad de la mezcla se debe a una posible interacción entre las moléculas de surfactante Tween 20[®] y Tween 80[®] en la interfaz liquido-aire, y que existe un posible sinergismo en vista de que los valores de la CMC de las mezclas

son menores, dentro de un rango considerable, a los valores de CMC correspondientes a los surfactantes puros.

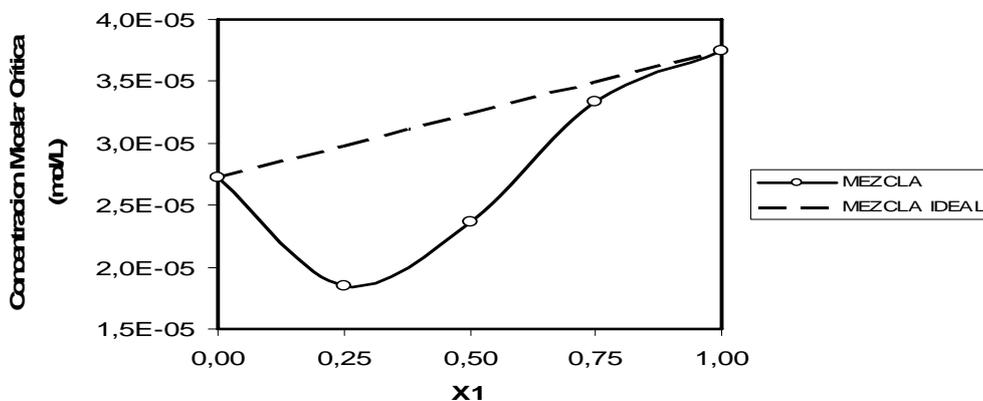


Fig. 14 Representación gráfica de la Concentración Micelar Crítica para la mezcla ideal y para las mezclas del sistema estudiado, x_1 es la composición o fracción molar del Tween 20[®] en la mezcla

CONCLUSIONES

- Las mezclas de surfactantes no-iónicos Tween 20[®] y Tween 80[®] presentaron un sinergismo en las propiedades superficiales y en el comportamiento de adsorción de la mezcla a diferentes fracciones molares, siendo el mas notable la disminución de la CMC de las mezclas.
- Los valores teóricos calculados para las presiones superficiales de sistemas conteniendo surfactantes puros coinciden, en un rango importante, con los obtenidos experimentalmente, lo que comprueba la eficacia del modelo propuesto para predecir el comportamiento de adsorción de una solución conteniendo un tipo de surfactante.
- Como se esperaba el área molar del Tween 80[®] es mayor que la correspondiente al Tween 20[®], de acuerdo a los valores experimentales obtenidos.

REFERENCIAS

- (1) Kerwin B.A.2008. Polysorbates 20 and 80 used in the formulation of protein biotherapeutics: Structure and degradation pathways. *J Pharm Sci* 97: 2924 -2935.
- (2) Miller R., Fainerman V. B. 2001. Simple Method to Estimate Surface Tension of Mixed Surfactant Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 46: 11432 – 11438.
- (3) Shaw D. J Introducción a la química de superficies y coloides. 2^{da} Edición. Editorial Alambra. España 1977.Pág. 105-106.
- (4) Salager J L. Surfactantes en solución acuosa. Cuaderno FIRP 201.Mérida 1993. Pág. 2-3.
- (5) Gutierrez X. , Rivas H. 1999 Los surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera. *Acta Científica Venezolana*, Vol. 50 Suplemento N° 1, 54-65.
- (6) Rosen , J. M. , *Surfactant and Interfacial Phenomena* , Jonh Wiley and Sons, (1989).